

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 19120051403057

UDC _____

厦门大学

博士学位论文

大气持久性有机污染物在树木表皮中的富集机制初探及其在大气污染时空分辨监测中的应用

Fundamentals for the Accumulation of Atmospheric POPs into Tree Bark and Its Application to the Spatiotemporal Monitoring of Atmospheric POPs in Mainland China

赵玉丽

指导教师姓名: 王秋泉 教授

专业名称: 分析化学

论文提交日期: 2008 年 7 月

论文答辩时间: 2008 年 7 月

学位授予日期: 2008 年 9 月

答辩委员会主席: 江桂斌

评阅人: _____

2008 年 7 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（☒）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

建立了一种“脉冲大体积进样-气相色谱/电子捕获负化学离子化-四级杆质谱(p LVI-GC/ECNI- q MS)”的分析方法,通过监测特征离子并利用同位素稀释法同时测定了 30 种卤代持久性有机污染物(POPs);该方法避免了目前 GC/ q MS 分析方法中的常见干扰,检出限达 pg-fg/mL 级与 GC/HR-MS 法相当。

系统研究了大气 POPs 在树木表皮中的富集机制:气态 POPs 与脂质相互作用而在树表皮中富集,其富集程度取决于 POPs 的辛醇/空气分配系数并受树皮脂含量和环境温度的影响;颗粒态 POPs 被皮孔随机捕获而富集于树皮中,其富集程度取决于 POPs 的蒸汽压并受树皮比表面积和环境降水量的影响。提出了树木表皮富集大气 POPs 过程中“天然内标化合物”(NIC)的概念,发展了一种利用树皮中目标多环芳烃(PAHs)与萜(用作 PAHs 由空气向树表皮富集过程的 NIC)的浓度比进行区域大气 PAHs 污染水平的评价方法,以减小由于树皮特征和环境因素差异造成的利用树表皮中 PAHs 浓度评价大气 PAHs 污染的不确定性。

建立了一种 POPs 在树表皮/空气间的数学分配模型,为大气 POPs 污染监测的树皮被动采样平台提供了理论定量基础;运用模型可以由测得的树皮中 POPs 的浓度推算采样点空气中 POPs 的浓度。目标 POPs 包括 15 种多溴联苯醚(TBBPA)、1 种多溴联苯(PBB)、四溴双酚 A(TBBPA)、10 种多氯联苯(PCBs)、5 种有机氯农药(OCPs)和 18 种 PAHs。

分析采集于中国大陆 68 个城市的 163 个树表皮样品、江西德兴和福建永安“天宝岩”自然保护区采集的树木“时间隧道”样品以及“天宝岩”自然保护区的“泥炭藓”中的 POPs 并应用所建立的 POPs 在树表皮/空气间的分配模型,评价了我国大气 POPs 污染的空间分布状况并揭示了我国东南部地区大气 POPs 污染的历史演变趋势。中国大陆 68 个城市的 Σ_{18} PAHs, Σ_5 OCPs, Σ_{10} PCBs 和 Σ_{17} BFRs 的浓度分别为 4-400 ng/m³, 11-460, 5-130 和 1-470 pg/m³;且 POPs 浓度与城市 GDP 呈对数线性正相关。 α/γ -HCH 浓度比随着纬度由 18.27° N 升高到 49.22° 基本呈线性增大,表明残

留HCHs的重新蒸馏再分配而不是当前使用HCHs的污染排放控制着目前我国HCHs的空间分布。19世纪70年代开始,到19世纪80年代、20世纪40年代中期、20世纪40年代, $\Sigma_{18}\text{PAHs}$ 、 $\Sigma_5\text{OCPs}$ 和 $\Sigma_{10}\text{PCBs}$ 、 $\Sigma_{17}\text{BFRs}$ 分别保持在其背景浓度 $0.7\pm 0.1\text{ ng/m}^3$ 、 4.0 ± 1.1 和 $2.2\pm 0.4\text{ pg/m}^3$ 、 $0.2\pm 0.1\text{ pg/m}^3$;其后开始升高,到21世纪初达到其背景浓度的8、18、12和125倍;期间, $\Sigma_5\text{OCPs}$ 和 $\Sigma_{10}\text{PCBs}$ 分别于20世纪70和80年代出现峰值,大约为其背景浓度的20和18倍。

关键词: 持久性有机污染物; 树皮; 大气污染监测

ABSTRACT

A pulsed large volume ($6 \times 20 \mu\text{L}$) injection gas chromatography coupled with electron-capture negative ionization quadrupole mass spectrometry for simultaneously determining the 30 halogenated POPs was established. The method avoided common chromatographic interferences by selected monitoring the characteristic ions of large mass-to-charge ratio but not the base peak ions, while relatively low sensitivity was compensated by increasing the sample injection volume up to $120 \mu\text{L}$. The method detection limits reached pg-fg/mL level. Besides, using perdeuterated and/or ^{13}C -labeled compounds as internal standards ensured the reliability of quantification.

The mechanism of persistent organic pollutants (POPs) accumulation from air into tree bark was systematically studied. The POPs of $\log K_{\text{OA}} \leq 8.5$ predominately existing as gas-phase are accumulated through interactions with lipid substances in bark, which is primarily controlled by their K_{OA} and influenced by bark lipid content and ambient temperature; while the POPs of $\log K_{\text{OA}} > 8.5$ predominately existing as particle-phase are accumulated through stochastic entrapment by the lenticels on the surface of the bark, which is mainly controlled by their V_{P} and influenced by the surface area of the bark and precipitation. A new concentration ratio of target polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to perylene (PER), $R_{\text{PAH/PER}}$, was proposed as an alternative methodology for more objective evaluation of spatial distribution of atmospheric PAHs pollution levels on a large scale when using tree bark as passive sampling medium, in which PER was proposed to be a natural internal compound of atmospheric PAHs accumulation processes from air into tree bark. $R_{\text{PAH/PER}}$ minimizes the evaluation uncertainties arising from the variations in both bark characteristics and meteorological conditions.

A mathematic model describing the bark/air partitioning of POPs was established taking into consideration the accumulation processes of POPs from air into bark and

compound-, species- and site-specific air-to-bark accumulation factors. It allows the assessment of the concentrations of atmospheric POPs based on those recorded in tree bark. The POPs analyzed in this study include 17 brominated flame retardants (BFRs, including 15 polybrominated diphenyl ethers, 1 polybrominated biphenyl and tetrabromobisphenol A TBBPA), 10 polychlorinated biphenyls (PCBs), 5 organic chlorinated pesticides (OCPs, including 4 hexachlorocyclohexane isomers and hexachlorobenzene) and 18 PAHs.

By applying the POPs' bark/air partitioning model, we investigated the spatial distribution of atmospheric POPs across Mainland China using 163 bark samples collected from 68 sites. The atmospheric POPs were estimated to be 0.9-624, 4.5-130, 11.3-553 pg/m^3 air and 4.1-399 ng/m^3 air for the total concentrations of the BFRs ($\Sigma_{17}\text{BFRs}$), the PCBs ($\Sigma_{10}\text{PCBs}$), the OCPs ($\Sigma_5\text{OCPs}$), and the PAHs ($\Sigma_{18}\text{PAHs}$), respectively. The logarithm transformed atmospheric POPs concentrations have linear relationship positively with gross domestic production of the cities, with the correlation coefficients of 0.812, 0.616, 0.524 and 0.618 ($p < 0.01$, $n = 68$) for the $\Sigma_{17}\text{BFRs}$, $\Sigma_{10}\text{PCBs}$, $\Sigma_5\text{OCPs}$ and $\Sigma_{18}\text{PAHs}$ respectively. Moreover, the hexachlorocyclohexane (HCH) isomer concentration ratios of α -HCH to γ -HCH (α/γ -HCH ratios) were fractionated with latitude (from 49.22° to 18.27° N) indicating the spatial distribution of HCHs in China is now governed by the nationwide redistillation of the HCHs residues used in the past but not by their recent use patterns. We also revealed the centurial historical evolution of atmospheric POPs pollution in Southeast China using bark pocket and peat bog samples from Jiangxi and Fujian provinces, Southeastern China. The $\Sigma_{18}\text{PAHs}$, $\Sigma_5\text{OCPs}$ and $\Sigma_{10}\text{PCBs}$, as well as $\Sigma_{17}\text{BFRs}$ remained at their background levels of 0.7 ± 0.1 ng/m^3 , 4.0 ± 1.1 and 2.2 ± 0.4 pg/m^3 , 0.2 ± 0.1 pg/m^3 air, respectively, from the 1870th to the 1880th, mid-1940th and 1940th; and then they steeply increased reaching 8, 18, 12 and 25 times of their respective background levels at the beginning of the 21th century; meanwhile, the $\Sigma_5\text{OCPs}$ and $\Sigma_{10}\text{PCBs}$ respectively peaked at the 1970th and 1980th with the concentrations of 20 and 18 times of their background levels.

Keywords: persistent organic pollutants, tree bark, air pollution monitoring

厦门大学博士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

第1章 前言	1
1.1 持久性有机污染物 (POPs)	1
1.1.1 POPs 的特点	1
1.1.2 典型 POPs 名单	2
1.1.3 典型 POPs 的物理化学性质	7
1.2 我国 POPs 的生产使用历史和污染研究现状	9
1.2.1 我国 POPs 的生产使用历史	9
1.2.2 我国 POPs 的污染状况研究现状	11
1.3 大气 POPs 采样方法	12
1.3.1 大气 POPs 主动采样方法	12
1.3.2 大气 POPs 被动采样方法	13
1.3.3 大气 POPs 植物被动采样	13
1.4 大气 POPs 的树皮被动采样方法	16
1.4.1 树皮作为大气 POPs 被动采样介质的的发展	16
1.4.2 大气 POPs 树皮被动采样方法的基础理论研究现状	17
1.5 论文的研究目的、意义和内容	19
1.5.1 研究目的和意义	19
1.5.2 研究内容	19
参考文献	21
第2章 环境样品中 POPs 的 GC/MS 分析方法的建立	34
2.1 样品采集和前处理	35
2.1.1 样品采集	35
2.1.2 样品前处理	36
2.1.3 结论	37

2.2	气相色谱/电子轰击离子化-四级杆质谱测定多环芳烃	39
2.2.1	仪器与试剂	39
2.2.2	PAHs 的 GC/EI-MS 分析	40
2.2.3	方法性能评价	44
2.2.4	结论	45
2.3	脉冲大体积进样-气相色谱/电子捕获负化学离子化-四级杆质谱同时测定 30 种卤代 POPs	46
2.3.1	仪器与试剂	46
2.3.2	H-POPs 的 EI、CI、ECNI 的比较	47
2.3.3	“pLVI-GC/ECNI-qMS 监测特征离子”分析方法的建立	54
2.3.4	“pLVI-GC/ECNI-qMS 监测特征离子”方法性能评价	58
2.3.5	“pLVI-GC/ECNI-qMS 监测特征离子”方法的验证	63
2.3.6	结论	69
2.4	分析程序的质量控制	70
2.4.1	空白实验	70
2.4.2	内标物回收率实验	70
2.4.3	平行性实验	70
2.4.4	GC/MS 分析系统的 QA/QC	70
	参考文献	72
第3章	树木表皮作为大气 POPs 被动采样介质的基础研究	76
3.1	大气 PAHs 在树木表皮中的富集机制	77
3.1.1	样品采集	77
3.1.2	实验部分	78
3.1.3	结果与讨论	78
3.1.4	结论	85
3.2	大气 PAHs 污染水平的评价方法	86
3.2.1	样品采集	87
3.2.2	实验部分	88

3.2.3	结果与讨论	88
3.2.4	结论	103
3.3	中国大陆大气 PAHs 污染水平的“时空分辨”监测	104
3.3.1	样品采集	104
3.3.2	实验部分	105
3.3.3	结果与讨论	105
3.3.4	结论	113
	参考文献	114
第4章	POPs 的树皮/空气分配模型	117
4.1	POPs的树皮/大气分配系数, K_{BA}	119
4.2	树皮特征对 K_{BA} 的影响	122
4.2.1	样品采集	122
4.2.2	实验部分	122
4.2.3	结果与讨论	129
4.2.4	结论	136
4.3	外界环境对 K_{BA} 的影响	137
4.3.1	样品采集	137
4.3.2	实验部分	137
4.3.3	结果与讨论	137
4.3.4	结论	144
4.4	POPs 的树皮/空气分配模型	145
4.5	POPs 的树皮/空气分配模型有效性的验证	147
4.5.1	样品采集	147
4.5.2	实验部分	147
4.5.3	结果与讨论	147
4.5.4	结论	153
	参考文献	154
第5章	中国大陆大气 POPs 的“时空分辨”监测	157

5.1 中国大陆大气 POPs 的空间分布	158
5.1.1 样品采集	158
5.1.2 实验部分	159
5.1.3 结果与讨论	168
5.1.4 结论	183
5.2 我国东南部地区大气 POPs 的历史变化	184
5.2.1 样品采集	184
5.2.2 实验部分	185
5.2.3 结果与讨论	186
5.2.4 结论	194
参考文献	196
第6章 总结与展望	200
6.1 论文总结	200
6.2 展望	203
参考文献	205
博士期间发表论文	207
致谢	209
附录 I 英文缩写	210
附录 II POPs 的物理化学性质	213

TABLE OF CONTENTS

Chapter 1. Introduction	1
1.1 Persistent organic pollutants (POPs)	1
1.1.1 Characteristics of POPs	1
1.1.2 Typical POPs	2
1.1.3 Physicochemical properties of POPs	7
1.2 Status of POPs Production, Usage and Pollution Research in China	9
1.2.1 Chinese history in producing and using POPs	9
1.2.2 POPs pollution status and related studies in China	11
1.3 Sampling Methods for Atmospheric Monitoring of POPs	12
1.3.1 Active air sampling of POPs	12
1.3.2 Passive air sampling of POPs	13
1.3.3 Plant as a passive sampling medium of atmospheric POPs	13
1.4 Passive Sampling of Atmospheric POPs Using Tree Bark	16
1.4.1 Development of tree bark as a passive sampling medium of atmospheric POPs	16
1.4.2 Status of fundamental study related to bark passive sampling of atmospheric POPs	17
1.5 Objective, Significance and Strategies of the dissertation	19
1.5.1 Objective and significance	19
1.5.2 Strategies	19
References	21
 Chapter 2. Development of Analytical Method for Determining POPs in Environmental Samples by GC/MS	 34

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库